

## **"COMPOSICIÓN POLIMÉRICA CON PROPIEDADES ELASTOMÉRICAS EN INTERVALOS AMPLIOS DE TEMPERATURA Y PROCESO PARA SU PREPARACIÓN"**

5

### **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención está relacionada con las técnicas para la obtención de composiciones poliméricas, y más particularmente, está relacionada con una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura.

10

### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15

Existe una gran cantidad de aplicaciones de composiciones poliméricas en las que se requiere que los elementos u objetos formados a partir de las mismas presenten propiedades elastoméricas, es decir, que presenten propiedades de extensibilidad y flexibilidad que le permitan retomar su forma cuando han sido extendidos considerablemente.

20

Debido a lo anteriormente expuesto, se han desarrollado a lo largo del tiempo una gran cantidad de materiales que presentan propiedades elastoméricas, siendo unos de los más conocidos y ampliamente utilizados los copolímeros de estireno-butadieno.

25

Aunque es posible encontrar en el estado de la técnica una gran variedad de composiciones poliméricas elastoméricas que presentan diversas propiedades mecánicas o físicas como la dureza, resistencia a la tensión y módulo elástico, entre otras, las composiciones conocidas hasta ahora pierden sus propiedades elastoméricas con la temperatura, lo cual limita su desempeño óptimo cuando se requiere su uso en aplicaciones con altas temperaturas.

30

Con el desarrollo de catalizadores de polimerización más efectivos, como el que se describe en la solicitud de patente MX 9801717, se ha logrado controlar la estructura de los polímeros, lográndose regularidad en las cadenas. De tal manera, en el caso de los elastómeros estirénicos, se ha optado por utilizar poliestireno sindiotáctico para lograr resultados ventajosos en las propiedades de las composiciones poliméricas obtenidas a partir del mismo.

35

Por ejemplo, la patente US 5,260,394 describe un copolímero de poliestireno sindiotáctico con inserciones de monómeros olefínicos y/o diénicos que presenta características de resistencia química y térmica adecuadas, además de permitir una procesabilidad adecuada y buena compatibilidad con otras composiciones. Con los

copolímeros ahí descritos se busca tener materiales con buena procesabilidad por moldeo por inyección debido a su baja temperatura de transición vítrea.

De igual manera, la patente US 5,352,727 describe una composición de poliestireno sindiotáctico modificada con hule que tiene la finalidad de brindar a dicha  
5 composición mejores propiedades de procesamiento cuando esta se reprocesa una vez que ya ha sido utilizada, conservando propiedades mecánicas y de resistencia a la descomposición por calor después del reproceso.

En general, otros documentos como las patentes US 6,046,275; US 6,191,197; US 5,352,727; US 5,260,394; US 5,543,462; y US 5,777,028; utilizan diversas  
10 mezclas de poliestireno sindiotáctico con otros polímeros o copolímeros que permiten modificar las propiedades mecánicas y de procesabilidad de dichas composiciones poliméricas.

Sin embargo, ninguno de estos documentos presenta una composición con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, ya que por la  
15 naturaleza de los agentes compatibilizantes utilizados normalmente para obtener composiciones en polímeros estereoregulares no se pueden utilizar dichas composiciones a temperaturas bajas, por lo que el uso de este tipo de materiales sigue limitado a temperaturas por arriba de los  $-20^{\circ}\text{C}$ .

De conformidad con todo lo anterior, se ha buscado suprimir los  
20 inconvenientes que presentan las composiciones elastoméricas conocidas, mediante la obtención de una composición polimérica que además de presentar propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, le permita utilizarse a temperaturas elevadas, y que mantenga además sus propiedades de resistencia al impacto, química, mecánica y resistencia al desgaste al ser sometida a temperaturas altas, además de  
25 mantener sus propiedades elastoméricas a temperaturas por debajo de los  $-20^{\circ}\text{C}$ .

### **OBJETOS DE LA INVENCION**

Teniendo en cuenta las limitaciones de las composiciones descritas en el estado de la técnica, es un objeto de la presente invención proveer una composición  
30 polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura que sea homogénea y compatible, dicha composición estando basada en polímeros estereoregulares y sin requerir el uso adicional de agentes compatibilizantes.

Es otro objeto de la presente invención, proveer una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura que  
35 mantenga sus propiedades de resistencia química, mecánica, al impacto, procesabilidad y resistencia al desgaste.

Es un objeto más de la presente invención, proveer una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura que sea compatible con otros materiales poliméricos al mezclarse con los mismos.

Es todavía un objeto más de la presente invención, proveer una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura que pueda procesarse en forma de película, mediante termoformado, inyección o extrusión adecuadamente.

### **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

Los aspectos novedosos que se consideran característicos de la presente invención, se establecerán con particularidad en las reivindicaciones anexas. Sin embargo, la operación, conjuntamente con otros objetos y ventajas de la misma, se comprenderá mejor en la siguiente descripción detallada de una modalidad específica, cuando se lea en relación con la figura anexa en donde:

La figura 1 es una gráfica del módulo elástico ( $G'$ ) de algunas modalidades de la composición polimérica de la presente invención ilustradas en los ejemplos.

### **DESCRIPCION DETALLADA**

Se ha encontrado que mediante una combinación de polímeros vinilaromáticos con polímeros diénicos con estructura ordenada es posible obtener una composición polimérica que exhibe propiedades elastoméricas en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $-85^{\circ}\text{C}$  (188.15 K) y  $300^{\circ}\text{C}$  (573.15 K).

Más específicamente, la composición polimérica de la presente invención que permite lograr el comportamiento elastomérico en intervalos amplios de temperatura comprende de 15 a 85% en peso de un copolímero que contiene por lo menos un bloque de 10 a 5000 secuencias estructurales predominantemente sindiotácticas de unidades monoméricas derivadas de por lo menos un monómero vinilaromático sustituido o no sustituido, y por lo menos un bloque formado por 10 a 4000 unidades monoméricas derivadas de por lo menos un monómero diénico con estructura predominantemente 1,4-cis; de 15 a 85% en peso de un polímero obtenido a partir de monómeros diénicos, con un peso molecular entre 1000 y 600000, en donde el contenido de unidades monoméricas tipo 1,4-cis es por lo menos 90%; y, hasta 70% de un polímero obtenido a partir de monómeros vinilaromáticos sustituidos o no sustituidos, con un peso molecular entre 1000 y 500000 y un grado de sindiotacticidad en términos de pentadas sindiotácticas de por lo menos 95%.

En una modalidad preferida de la presente invención, los monómeros vinilaromáticos se seleccionan entre estireno y estireno sustituido, los sustituyentes estando seleccionados preferiblemente entre grupos alquilo, halogenuro, alcoxilo y amino. En una modalidad específica, los monómeros vinilaromáticos se seleccionan entre estireno, 4-metil estireno, 4-ter-butil estireno, 4-metoxi estireno, 4-trimetilsililoxi estireno, 4-bromo estireno y 4-(N-N'-dimetil amino) estireno.

Por lo que se refiere al monómero diénico, en la modalidad preferida de la presente invención, el monómero diénico se selecciona entre buta-1,3-dieno y 2-metil buta-1,3-dieno.

En una modalidad adicional de la composición polimérica de la presente invención, la fracción formada por las unidades monoméricas provenientes del monómero diénico, puede estar parcialmente o completamente hidrogenada, es decir, las unidades monoméricas  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  pueden estar convertidas parcialmente o completamente en las unidades monoméricas  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , y las unidades monoméricas  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{H}-$  pueden estar convertidas parcialmente o completamente en las unidades monoméricas  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)\text{H}-$ , preferiblemente, estando hidrogenado mas de 95% de las unidades monoméricas provenientes del monómero diénico.

En una modalidad adicional de la presente invención, la composición polimérica contiene de 0.01 a 4% en peso de por lo menos un aditivo orgánico ó inorgánico dependiendo del uso final que se dará a la composición, preferiblemente menos de 3.7%.

Preferiblemente los aditivos inorgánicos se seleccionan entre compuestos que contienen aluminio, preferiblemente óxido de aluminio o compuestos de fórmula general  $(-\text{Al}(\text{X})\text{O}-)_n$ , en donde X es un grupo hidroxilo, alcóxido o alquilo, que se obtienen al hacer reaccionar los compuestos de fórmula general  $(-\text{Al}(\text{R})\text{O}-)_m$  con agua o alcoholes, en donde R es un grupo alquilo, n y m siendo números naturales, pudiendo éstos ser residuos del sistema catalítico.

Asimismo, se prefiere que entre los aditivos orgánicos se incluya por lo menos un agente antioxidante, preferiblemente seleccionado entre antioxidantes útiles en composiciones que contienen estireno y butadieno, más preferentemente seleccionado entre aquellos que contiene fenoles, fosfitos y aminas.

La composición polimérica de la presente invención, exhibe una primera temperatura de transición vítrea ( $T_g$  1) en el intervalo de temperaturas entre  $-100^\circ\text{C}$  y  $-90^\circ\text{C}$ ; una segunda temperatura de transición vítrea ( $T_g$  2) en el intervalo de temperaturas entre  $95^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$  y una temperatura de fusión  $T_m$  en el intervalo de

temperaturas entre 220 °C y 300 °C. El comportamiento elastomérico de la composición polimérica de la presente invención se extiende desde -85 °C hasta la temperatura de degradación del polímero diénico. Asimismo, el módulo elástico varía entre 10 y 1000 MPa en el intervalo de temperaturas comprendido entre -85 °C y 90 °C, y entre 3 y 100 MPa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 120 °C y la temperatura de degradación del polímero diénico.

La composición polimérica de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende una primera etapa de polimerización por contacto de por lo menos un monómero vinilaromático polimerizable con un sistema catalítico del tipo que comprende un precatizador que consiste de uno o mas compuestos que pertenecen a la clase de compuestos del tipo de trialcóxido de fluorenil titanio(IV), y un componente activador seleccionado entre compuestos de aluminio que se obtienen por hidrólisis de trialquilaluminio, más preferentemente un metil aluminoxano, tal y como se describe en la solicitud de patente MX 9801717, en masa o en la presencia de un disolvente seleccionado entre disolventes aromáticos, más preferentemente tolueno, y entre disolventes alifáticos, más preferentemente 2,2,4-trimetil pentano, o una mezcla de los mismos, a una temperatura entre 0 °C y 90 °C por un período de tiempo entre 1 y 30 minutos; dicho contacto seguido de una segunda etapa de polimerización mediante adición consecutiva de un monómero diénico a una temperatura entre 0 °C y 70 °C para formar una composición polimérica no saturada.

La composición polimérica no saturada se deja polimerizar por un período de tiempo entre 10 minutos y 6 horas y posteriormente se mezcla con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos para terminar la reacción de polimerización. En una modalidad preferida de la presente invención el alcohol alifático tiene entre 1 y 4 átomos de carbono, siendo preferido el iso-propanol.

Una vez finalizada la reacción, la composición se somete por último a una etapa de remoción de residuos catalíticos mediante el uso de una mezcla de un alcohol alifático con un solvente con por lo menos un anillo aromático sustituido o no sustituido. En una modalidad preferida de la presente invención, la relación alcohol alifático : solvente aromático es entre 0.5:1 y 5:1, siendo preferida una relación 1:1. Preferiblemente el alcohol alifático de la etapa de remoción de residuos catalíticos se selecciona entre alcoholes con entre 1 y 4 átomos de carbono, preferiblemente iso-propanol, mientras que el solvente aromático preferido es tolueno.

En una modalidad adicional de la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que al terminar la etapa de polimerización del monómero diénico o que una vez que se ha alcanzado por lo menos una conversión de 50% del monómero

diénico, la composición polimérica no hidrogenada puede someterse a una etapa de hidrogenación in situ mediante contacto directo con hidrógeno a una presión parcial de hidrógeno entre 10 y 150 psig y una temperatura entre 0 °C y 90 °C, y más preferentemente la presión parcial de hidrógeno entre 20 y 100 psig, y una temperatura entre 20 °C y 70 °C. Y es aún más sorprendente que la etapa de hidrogenación de la composición polimérica no hidrogenada, puede llevarse a cabo sin necesidad de utilizar catalizadores adicionales de hidrogenación, con lo cual se obtienen materiales hasta con 95% del polibutadieno hidrogenado.

La composición polimérica de la presente invención, será más claramente ilustrada por medio de los siguientes ejemplos, los cuales se presentan con propósitos ilustrativos, por lo que no la limitan.

Se realizaron procedimientos de polimerización de acuerdo a lo descrito a continuación.

#### EJEMPLOS 1-9

Un reactor de vidrio con capacidad de 600 mL, provisto de un sistema de agitación, un sistema de control de la temperatura y presión, y un sistema de adición de reactivos, se cargó con una mezcla compuesta de: 30 mL de tolueno, 30 mL de un monómero vinilaromático (ver tabla II) y 3 g de un metilaluminoxano seco. El reactor se calentó a 50 °C y se mantuvo a esta temperatura por 10 min. Posteriormente, se adicionó una solución de  $(C_9H_{13})Ti(OC_3H_7)_3$  en 5 mL de tolueno. La relación molar monómero vinilaromático/compuesto de titanio fue de 1000, y la relación Al/Ti fue de 250. Desde el momento de la adición del compuesto iniciador, la chaqueta del reactor empieza a enfriarse. A los 20 segundos del inicio de la polimerización, se adicionaron al reactor 200 mL de tolueno enfriado previamente a 10 °C. A tiempo t1 del inicio de la polimerización (ver tabla II), se adicionaron 60 mL de butadieno. La reacción se dejó a proceder por 2 horas. La mezcla reactiva se mezcló con 1L de isopropanol.

Para eliminar los residuos del sistema catalítico, el producto se extrajo en el aparato de extracción continua por 24 h con una mezcla de tolueno-isopropanol 1:1, salvo en el caso del ejemplo 8, en donde se observa un contenido mayor del componente D, del cual forma parte el residuo catalítico.

Para caracterizar el producto, la resina se separó en una fracción soluble en hexanos y una fracción insolubles en hexanos. Según el análisis de RMN  $^1H$  y de  $^{13}C$ , la fracción soluble en hexanos consiste de polibutadieno conteniendo de 91 a 95% de unidades monoméricas 1,4-cis, siendo el resto las unidades monoméricas 1,2. De acuerdo a los resultados de RMN  $^1H$  y RMN  $^{13}C$  y de GPC, la fracción insoluble en hexanos consiste de copolímero en bloque de polímero vinilaromático síndiotáctico y

polibutadieno altamente 1,4-cis, o bien de una mezcla de polímero vinilaromático sindiotáctico y copolímero en bloque de polímero vinilaromático sindiotáctico y polibutadieno altamente 1,4-cis.

5 Las características de cada composición polimérica obtenida se presentan en la Tabla II, en la cual se utilizan las abreviaciones que se muestran en la Tabla I.

TABLA I

A	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del copolímero (vinilaromático sindiotáctico)-(1,4-cis-diénico).
B	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del polímero 1,4-cis diénico.
C	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del polímero vinilaromático sindiotáctico.
D	Aditivos orgánicos e inorgánicos.
V	Monómero vinilaromático
St	Estireno.
4MeSt	4-metil estireno.
4BrSt	4-bromo estireno.
MeOSt	4-metoxi estireno
4NSt	4-dimetilamino estireno
t <sub>1</sub>	Tiempo de polimerización de monómero vinilaromático, min
M <sub>w</sub> A	Peso molecular de A en peso.
cA,%	Contenido de unidades monoméricas 1,4-cis en los bloques diénicos de A.
vA,%	Contenido en peso de los bloques vinilaromáticos de A.
PA,%	Contenido de copolímero A en la composición en peso.
M <sub>p</sub> B	Peso molecular pico de B.
cB,%	Contenido de unidades monoméricas 1,4-cis.
PB,%	Contenido de B en la composición en peso.
M <sub>w</sub> C	Peso molecular en peso de C.
PC,%	Contenido de C en la composición en peso.
PD,%	Contenido de D en la composición en peso.
Pv,%	Contenido total de la parte vinilaromática en la composición en peso
SY,%	Grado de sindiotacticidad de la parte vinilaromática.
T <sub>g</sub> 1	Primera temperatura de transición vítrea.
T <sub>g</sub> 2	Segunda temperatura de transición vítrea.
T <sub>m</sub>	Temperatura de transición a fusión.
ΔG'	Variación del módulo elástico en los intervalos de temperatura indicados.



**TABLA II**

Propiedades	E J E M P L O								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	St	St	St	St	St	St	St	4MeSt	4BrSt
t <sub>1</sub>	30	25	20	15	10	5	2.5	20	20
Componente (A)									
M <sub>w</sub> A, x 10E-3	245	267	201	202	176	207	96	295	304
cA, %	92	93	93	93	92	93	91	95	93
vA, %	96	84	53.2	95.5	72.7	82.2	58.9	60.4	40.2
PA, %	30.2	33.2	36.8	22.6	19.3	19.5	17.5	46.5	15.3
Componente (B)									
M <sub>p</sub> B, x10E-3	246	231	256	385	485	450	284	233	297
cB, %	92.5	92.6	94.3	91.0	93	91	92.2	95	91.8
PB, %	66.2	64.8	55.0	76.5	78.9	80.0	79.5	39.4	67.6
Componente (C)									
M <sub>w</sub> C, x 10E-3	-	-	25.6	-	-	-	-	50.7	62.3
PC <sub>i</sub> , %	0	0	7.1	0	0	0	0	10.3	14.6
Componente (D)									
PD, %	3.6	2	1.1	0.9	1.8	0.5	3	3.8	2.5
Propiedades									
Pv, %	29.0	27.9	26.7	22.0	15.6	16.0	10.3	38.4	20.8
SY, %	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	98	96.6
T <sub>g</sub> 1, °C	-97.5	-97.5	-98.1	-96.1	-97	-97.4	-98.5	-99.6	-92.2
T <sub>g</sub> 2, °C	112.2	117.3	105.5	119	110	111.5	107.2	95.5	119.8
T <sub>m</sub> , °C	265	268.3	262.4	269	266.7	264.4	264.5	220.7	296
ΔG', Mpa									
de -60°C a 90°C	—	—	—	98-15	90-60	90-35	30-20	—	—
de 120°C a 250°C	—	—	—	4-3	25-15	7-4	7-6	—	—

**EJEMPLOS 10-18.**

Un reactor de vidrio con una capacidad de 600 mL provisto de un sistema de agitación, un sistema de control de la temperatura y presión, y un sistema de adición de reactivos, se cargó con una mezcla compuesta de: 30 mL de 2,2,4-trimetilpentano, 30 mL de un monómero vinilaromático (ver tabla III) y 3 g de un metilaluminoxano seco. El reactor se calentó a 50 °C y se mantuvo a esta temperatura por 10 min. Posteriormente, se adicionó una solución de  $(C_9H_{13})Ti(OC_3H_7)_3$  en 5 mL de 2,2,4-trimetilpentano. La relación molar monómero vinilaromático/compuesto de titanio fue de 1000, y la relación Al/Ti fue de 250. Desde el momento de la adición del compuesto iniciador, la chaqueta del reactor empieza a enfriarse. A los 20 segundos del inicio de la polimerización, al reactor se adicionaron 200 mL de 2,2,4-trimetilpentano equilibrado a 20 °C. A tiempo  $t_1$  del inicio de la polimerización (ver tabla III), se adicionaron 60 mL del butadieno. La reacción se dejó proceder por 2 horas. La mezcla reactiva se mezcló con 1 L de isopropanol.

Para eliminar los residuos del sistema catalítico, el producto se extrajo en el aparato de extracción continua por 24h con una mezcla de tolueno-isopropanol 1:1, salvo en el caso del ejemplo 10, en donde se observa un contenido mayor del componente D, del cual forma parte el residuo catalítico..

Para caracterizar el producto, la resina se separó en una fracción soluble en hexanos y una fracción insoluble en hexanos.

Según el análisis de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C$ , la fracción soluble en hexanos consiste de polibutadieno conteniendo de 88 a 93% de unidades monoméricas 1,4-cis, siendo el resto las unidades monoméricas 1,2.

De acuerdo a los resultados de RMN de  $^1H$ , de RMN de  $^{13}C$  y de GPC, la fracción insoluble en hexanos consiste de una mezcla de polímero vinilaromático sindiotáctico y del copolímero en bloque de polímero vinilaromático sindiotáctico y polibutadieno altamente 1,4-cis.

Las características de cada composición polimérica obtenida se presentan en la Tabla III, en la cual se utilizan las abreviaciones que se muestran en la Tabla I.

**TABLA III**

Propiedades	E J E M P L O								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
V	St	St	St	St	St	St	St	St/ MeOSt =9/1	St/ 4NSt =9/1

t1	30	25	20	15	10	5	2.5	15	15
Componente (A)									
M <sub>w</sub> A, x 10E-3	248	201	220	195	151	175	499	193	333
cA, %	87.0	89.7	89.9	90.1	89.5	87.6	88.7	85	90.2
vA, %	76	71	58.5	59	53.5	43.5	40.5	10.5	21.5
PA, %	9.5	22.5	29.5	47.5	53.0	66.5	71.5	16.5	25.5
Componente (B)									
M <sub>p</sub> B, x10E-3	105	133	185	154	156	265	200	123	99
cB, %	88.7	90.6	91	89.2	90.3	89	88.1	93	91.8
PB, %	16.3	16.8	18.8	17.5	15.0	15.7	15.0	29.0	27.2
Componente (C)									
M <sub>w</sub> C, x 10E-3	531	507	780	465	470	403	354	267	609
PC, %	70.2	57.2	51.1	32.0	31.0	14.2	10.5	51.1	44.8
Componente (D)									
PD, %	4.0	3.5	2.8	3.0	1.0	3.6	3.0	3.4	2.5
Propiedades									
pV, %	77.4	73.2	68.4	60.0	59.3	43.1	39.5	52.8	50.3
SY, %	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	98.2	97.1
T <sub>g</sub> 1, °C	-91	-92.5	-90.3	-90.5	-91.1	-92.4	-90.1	-93.7	-92.2
T <sub>g</sub> 2, °C	115	116.2	117	113.2	115.5	114.5	120	93.5	120.6
T <sub>m</sub> , °C	277	278	276	280	282	274	269	255	290
ΔG', MPa									
de -60°C a 90°C	—	—	—	—	—	—	1000-700	100-40	—
de 120°C a 250°C	—	—	—	—	—	—	400-300	40-100	—

En la figura 1 se compara el comportamiento viscoelástico de las composiciones poliméricas de la presente invención con el de un elastómero SBR convencional. Se observa claramente que el módulo elástico (G') de la composición polimérica de la presente invención se mantiene en el intervalo de temperaturas entre –

85 °C y 280 °C, rango en el cuál el material de la presente invención no fluye. En cambio, un elastómero convencional pierde sus propiedades viscoelásticas antes de que ocurra la  $T_g$  de la fase de poliestireno, alrededor de los 70 °C.

#### **EJEMPLOS 19-23.**

El procedimiento se hizo de manera igual al ejemplo 5. Después de 120 min de la polimerización de butadieno, el reactor se llenó con hidrógeno a una presión parcial indicada en tabla V y se mantuvo a esta presión y a una temperatura indicada en tabla V por 24 horas. La mezcla reactiva se mezcló con 1 L de isopropanol.

Para eliminar los residuos del sistema catalítico, el producto se extrajo en el aparato de extracción continua por 24 h con una mezcla de tolueno-isopropanol 1:1.

Para caracterizar el producto, la resina se separó en una fracción soluble en hexanos, una fracción soluble en heptano caliente y una fracción insoluble en estos disolventes.

De acuerdo al análisis de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , la fracción soluble en hexanos consiste de polibutadieno altamente 1,4-cis.

De acuerdo al análisis de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , la fracción soluble en heptano caliente consiste de polibutadieno hidrogenado.

De acuerdo a los resultados de RMN de  $^1\text{H}$ , de RMN de  $^{13}\text{C}$  y de GPC, la fracción insoluble en ambos disolventes consiste del copolímero en bloque de poliestireno sindiotáctico y polibutadieno altamente 1,4-cis hidrogenado.

Las características de cada composición polimérica obtenida se presentan en la tabla V, en la cual se utilizan las abreviaciones que se muestran en la tabla IV. Ejemplos 24-27.

El procedimiento se hizo de manera igual al ejemplo 14. Después de 120 min de la polimerización de butadieno, el reactor se llenó con hidrógeno a una presión parcial indicada en la tabla V y se mantuvo a esta presión y a una temperatura indicada en tabla V por 24 horas. La mezcla reactiva se mezcló con 1 L de isopropanol.

Para eliminar los residuos del sistema catalítico, el producto se extrajo en el aparato de extracción continua por 24h con una mezcla de tolueno-isopropanol 1:1.

Para caracterizar el producto, la resina se separó en una fracción soluble en hexanos, una fracción soluble en heptano caliente y una fracción insoluble en estos disolventes.

De acuerdo al análisis de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , la fracción soluble en hexanos consiste de polibutadieno altamente 1,4-cis.

De acuerdo al análisis de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , la fracción soluble en heptano caliente consiste de polibutadieno hidrogenado.

De acuerdo a los resultados de RMN de  $^1\text{H}$ , de RMN de  $^{13}\text{C}$  y de GPC, la fracción insoluble en ambos disolventes consiste de una mezcla de poliestireno sindiotáctico y del copolímero en bloque de poliestireno sindiotáctico y polibutadieno altamente 1,4-cis hidrogenado.

Las características de cada composición polimérica obtenida se presentan en la tabla V, en la cual se utilizan las abreviaciones que se muestran en la tabla IV.

**TABLA IV**

A	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del copolímero (vinilaromático sindiotáctico)-(1,4-cis-diénico hidrogenado).
B	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del polímero 1,4-cis diénico.
BH	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del polímero 1,4-cis diénico hidrogenado.
C	Se utiliza de manera general para referirse a propiedades del polímero vinilaromático sindiotáctico.
D	Aditivos orgánicos e inorgánicos.
P	Presión de hidrógeno en psig
T, °C	Temperatura de hidrogenación
$M_wA$	Peso molecular de A en peso.
hA,%	Fracción de unidades monoméricas hidrogenadas en los bloques diénicos de A.
PA,%	Contenido de copolímero A en la composición en peso.
$M_pB$	Peso molecular pico de B.
PB,%	Contenido de B en la composición en peso.
$M_wBH$	Peso molecular de BH en peso.
hBH,%	Fracción de unidades monoméricas hidrogenadas.
PBH,%	Contenido de BH en la composición en peso.
$M_wC$	Peso molecular en peso de C.
PC,%	Contenido de C en la composición en peso.
PD%	Contenido de D en la composición en peso.
$T_g 1$	Primera temperatura de transición vítrea.
$T_g 2$	Segunda temperatura de transición vítrea.
$T_m$	Temperatura de transición a fusión.
$\Delta G'$	Variación del módulo elástico en los intervalos de temperatura indicados.

**TABLA V**

<b>Propiedades</b>	<b>EJEMPLO</b>								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27
P, psig	10	20	60	80	80	40	60	80	80
T, °C	20	70	50	50	70	40	50	50	70
Componente (A)									
M <sub>w</sub> A, x 10E-3	185	171	182	190	188	150	135	172	170
hA, %	0	27	68	86	95	5	44	71	89
PA, %	27	21	23	27	26	14	14	15	12
Componente (B)									
M <sub>p</sub> B, x10E-3	263	151	128	101	360	133	105	71	287
PB, %	60	61	39	14	2	50	38	21	5
Componente (BH)									
M <sub>w</sub> BH, x 10E-3	15	65; 4	122; 3	120; 3	99; 1.5	3	131; 2.5	125; 2	102; 1.5
hBH, %	55	62	85	93	98	75	83	95	99
PBH, %	10	16	36	57	70	26	39	54	75
Componente (C)									
M <sub>w</sub> C, x 10E-3	-	-	-	-	-	465	482	490	472
PC, %	0	0	0	0	0	9	8	9	7
Componente (D)									
PD, %	2	2	2	2	2	1	1	1	1
Propiedades									
ΔG', Mpa									
de -60°C a 90°C	—	80-35	—	—	—	7-0.8	—	—	—
de 140°C a 250°C	—	18-16	—	—	—	0.7-1	—	—	—

De conformidad con lo anteriormente descrito, se podrá observar que la composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura de la presente invención, ha sido ideada para cumplir con los requerimientos

de propiedades elastoméricas necesarios para aplicaciones en un intervalo de temperaturas de -80°C a 280°C, y será evidente para cualquier experto en la materia que las modalidades de la composición polimérica descrita anteriormente e ilustrada en los ejemplos arriba descritos, son únicamente ilustrativas más no limitativas de la presente invención, ya que son posibles numerosos cambios de consideración en sus detalles sin apartarse del alcance de la invención.

Aún cuando se ha ilustrado y descrito una modalidad específica de la invención, debe hacerse hincapié en que son posibles numerosas modificaciones a la misma, como pueden ser el uso de diversos aditivos, sustituyentes del monómero viniláromático o diferentes monómeros diénicos conjugados. Por lo tanto, la presente invención no deberá considerarse como restringida excepto por lo que exija la técnica anterior y por las reivindicaciones anexas y su interpretación en función de la presente descripción detallada.

**NOVEDAD DE LA INVENCION****REIVINDICACIONES**

1. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura del tipo que comprende polímeros y/o copolímeros derivados de monómeros vinilaromáticos sustituidos o no sustituidos y de monómeros diénicos, caracterizada porque comprende de 15 a 85% en peso de un copolímero que contiene por lo menos un bloque de 10 a 5000 secuencias estructurales predominantemente sindiotácticas de unidades monoméricas derivadas de por lo menos un monómero vinilaromático sustituido o no sustituido, y por lo menos un bloque formado por 10 a 4000 unidades monoméricas derivadas de por lo menos un monómero diénico con estructura predominantemente 1,4-cis; de 15 a 85% en peso de un polímero obtenido a partir de monómeros diénicos, con un peso molecular entre 6000 y 600000, en donde el contenido de unidades monoméricas tipo 1,4-cis es por lo menos 90%; y, hasta 70% de un polímero obtenido a partir de monómeros vinilaromáticos sustituidos o no sustituidos, con un peso molecular entre 10000 y 500000 y un grado de sindiotacticidad en términos de pentadas sindiotácticas de por lo menos 95%.

2. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque los monómeros vinilaromáticos se seleccionan entre estireno y estireno sustituido.

3. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizada además porque el monómero vinilaromático es estireno sustituido cuyos sustituyentes se seleccionan entre grupos alquilo, halógeno, alcoxi y amino.

4. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizada además porque los monómeros vinilaromáticos se seleccionan entre estireno, 4-metil estireno, 4-ter-butil estireno, 4-metoxi estireno, 4-trimetilsililoxi estireno, 4-bromo estireno y 4-(N-N'-dimetil amino) estireno.

5. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el monómero diénico se seleccionan entre buta-1,3-dieno y 2-metil buta-1,3-dieno.

6. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada



además porque la fracción formada por las unidades monoméricas provenientes del monómero diénico está parcialmente o completamente hidrogenada.

7. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada además porque la fracción formada por las unidades monoméricas provenientes del monómero diénico está hidrogenada en 95%.

8. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque contiene de 0.01 a 4% en peso de por lo menos un aditivo orgánico o inorgánico.

9. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada además porque el aditivo inorgánico se selecciona entre compuestos que contienen aluminio.

10. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada además porque los compuestos que contienen aluminio se seleccionan entre óxido de aluminio o compuestos de fórmula general  $(-Al(X)O-)n$ , en donde X se selecciona de entre los grupos hidroxilo, alcóxido o alquilo y n es un número natural.

11. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada además porque  $(-Al(X)O-)n$  se obtiene al hacer reaccionar los compuestos de fórmula general  $(-Al(R)O-)m$  con agua o alcoholes, en donde R es un grupo alquilo y m es un número natural.

12. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada además porque el aditivo orgánico es por lo menos un agente antioxidante.

13. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizada además porque el agente antioxidante se selecciona entre aquellos que contienen fenoles, fosfitos y aminas.

14. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque presenta una primera temperatura de transición vítrea ( $T_g$  1) en el intervalo de temperaturas entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

15. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque presenta una segunda temperatura de transición vítrea ( $T_g$  2) en el intervalo de temperaturas entre 95 °C y 120 °C.

5 16. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque presenta una temperatura de fusión  $T_m$  en el intervalo de temperaturas entre 220 °C y 300 °C.

10 17. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el comportamiento elastomérico de dicha composición polimérica se extiende desde -85 °C hasta la temperatura de degradación de las unidades monoméricas derivadas de monómero diénico.

15 18. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el módulo elástico de dicha composición polimérica se encuentra entre 10 y 1000 Mpa en el intervalo de temperaturas comprendido entre -85 °C y 90 °C.

20 19. Una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el módulo elástico de dicha composición polimérica se encuentra entre 3 y 100 Mpa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 120 °C y la temperatura de degradación del polímero diénico.

25 20. Un procedimiento para preparar una composición polimérica con propiedades elastoméricas en intervalos amplios de temperatura, del tipo que comprende una primera etapa de polimerización por contacto de por lo menos un monómero vinilaromático polimerizable con un sistema catalítico del tipo que comprende un precatalizador que consiste de uno o mas compuestos que pertenecen a la clase de compuestos del tipo de trialcóxido de fluorenil titanio, y un componente activador seleccionado entre compuestos de aluminio que se obtienen por hidrólisis de trialkilaluminio, seguida de una segunda etapa de polimerización mediante adición consecutiva de un monómero diénico, y finalizada por una tercera etapa que incluye el mezclado de la mezcla reactiva con un alcohol, para formar una composición polimérica no hidrogenada, caracterizado porque posteriormente se realiza una etapa de remoción de residuos catalíticos mediante el uso de una mezcla de un alcohol alifático con un  
35 disolvente con por lo menos un anillo aromático sustituido o no sustituido.

21. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque la relación alcohol alifático : solvente aromático es entre 0.5:1 y 5:1.

5 22. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 21, caracterizado además porque la relación alcohol alifático : solvente aromático es 1:1.

10 23. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el alcohol alifático de la etapa de remoción de residuos catalíticos se selecciona entre alcoholes con entre 1 y 4 átomos de carbono.

24. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado además porque el alcohol alifático de la etapa de remoción de residuos catalíticos es iso-propanol, mientras que el solvente aromático es tolueno.

15 25. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el componente precatalizador es triisopropóxido de fluorenil titanio.

20 26. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el componente activador es un metilaluminoxano.

27. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el monómero vinilaromático es polimerizado en masa o en la presencia de un disolvente.

25 28. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado además porque el disolvente se selecciona entre disolventes aromáticos, disolventes alifáticos o una mezcla de los mismos.

30 29. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 28, caracterizado además porque el disolvente aromático es tolueno.

30. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 28, caracterizado además porque el disolvente alifático es 2,2,4-trimetil pentano.

35 31. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el contacto del

monómero vinilaromático polimerizable con el sistema catalítico se realiza a una temperatura entre 0 °C y 90 °C y por un período de tiempo entre 1 y 30 minutos.

32. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el contacto del monómero vinilaromático polimerizable con el sistema catalítico se realiza a una temperatura entre 20 °C y 50 °C y por un período de tiempo entre 1 y 30 minutos.

33. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque la etapa de polimerización del monómero diénico se efectúa a una temperatura entre 0 °C y 70 °C.

34. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque la primera y segunda etapas de polimerización se realizan en un período de tiempo entre 10 minutos y 6 horas.

35. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque el alcohol es un alcohol alifático.

36. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 35, caracterizado además porque el alcohol es isopropanol.

37. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque la etapa de polimerización del monómero diénico es seguida de una etapa de hidrogenación mediante contacto directo con hidrógeno sin necesidad de utilizar catalizadores de hidrogenación adicionales, y finalizada por una etapa que incluye el mezclado de la mezcla reactiva con un alcohol, para formar una composición polimérica hidrogenada.

38. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado además porque la etapa de hidrogenación se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno de 10 a 150 psig.

39. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 38, caracterizado además porque la presión parcial de hidrógeno es de 20 a 100 psig.

40. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado además porque la etapa de hidrogenación se inicia una vez alcanzada una conversión de monómero diénico de por lo menos 50% en la segunda etapa de polimerización.

41. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado además porque la etapa de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura entre 0 °C y 90 °C.

5 42. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 41, caracterizado además porque la temperatura está entre 20 °C y 70 °C.

43. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado además porque se alcanza por lo menos una conversión de 95% del monómero diénico.

10 44. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado además porque se obtienen materiales con por lo menos 95% de polibutadieno hidrogenado,

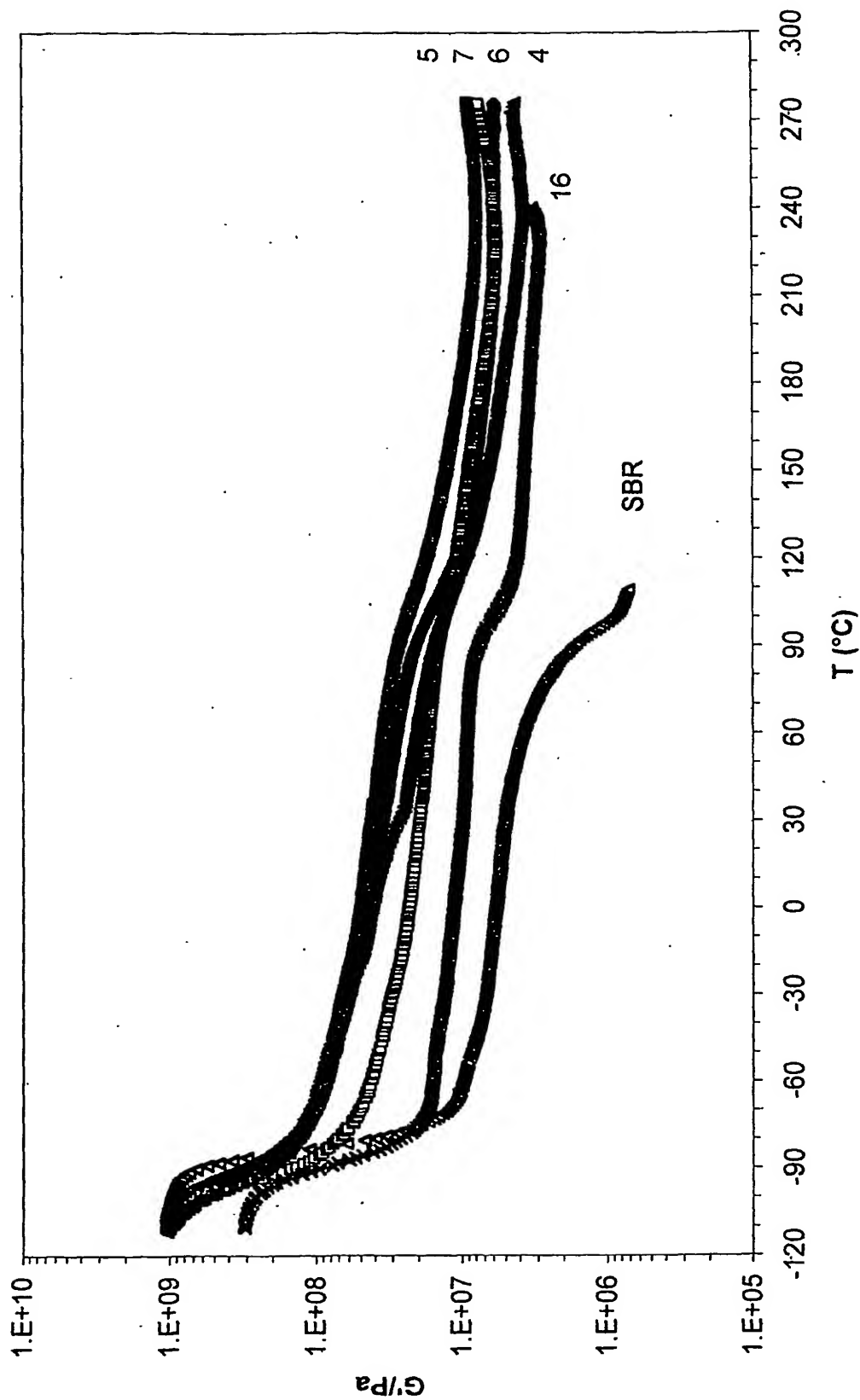


FIG. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ MX 2003/000064

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08L53/02, 25/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OEPMPAT,EPODOC,WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 810263 A (SHELL INT.RESEARCH) 03.12.1997; The entire document.	1-44
A	EP 639616 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LTD.) 22.02.1995; The entire document.	1-44
A	EP 324398 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LTD.) 19.07.1989; Pages 2-5.	1-44
A	EP 440014 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LTD.) 07.08.1991; The entire document.	1-44
A	US 6329459 B (JUNG W.KANG et al) 11.12.2001; The entire document.	1-44

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 April 2004 (01.04.04)

Date of mailing of the international search report

30 April 2004 (30.04.04)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ MX 2003/000064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0810263 A	03.12.1997	JP 10053686 A JP 10053686 A DE 69703862 T	24.02.1998 24.02.1998 13.06.2001
EP 0639616 A	22.02.1995	JP 6256607 A JP 3292320 B WO 9420571 A US 5543462 A DE 69431144 T	13.09.1994 17.06.2002 15.09.1994 06.08.1996 19.12.2002
EP 0324398 A	19.07.1989	FI 885632 A FI 98525 B,C EP 0318793 AB AU 2560788 A AU 2840289 A FI 890154 A FI 98526 B FI 98526 C JP 1182344 A JP 2681642 B CN 1034743 A CN 1017439 B CN 1036591 A CN 1033915 B JP 1279944 A JP 2768483 B JP 1292049 A JP 2683035 B AU 609239 B AU 610950 B AT 94577 T DE 68909059 T ES 2059567 T KR 9410825 B KR 9410824 B AT 118231 T US 5395890 A RU 2033416 C DE 3852991 T ES 2070844 T CA 1336624 C CA 1336625 C RU 2088611 C US 5891951 A US 5990217 A US 6008293 A US 6013726 A US 6043307 A US 6046275 A US 6051655 A	05.06.1989 27.03.1997 07.06.1989 15.06.1989 13.07.1989 14.07.1989 27.03.1997 10.07.1997 20.07.1989 26.11.1997 16.08.1989 15.07.1992 25.10.1989 29.01.1997 10.11.1989 25.06.1998 24.11.1989 26.11.1997 26.04.1991 30.05.1991 15.10.1993 17.02.1994 16.11.1994 17.11.1994 17.11.1994 15.02.1995 07.03.1995 20.04.1995 01.06.1995 16.06.1995 08.08.1995 08.08.1995 27.08.1997 06.04.1999 23.11.1999 28.12.1999 11.01.2000 28.03.2000 04.04.2000 18.04.2000



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ MX 2003/000064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 6087435 A	11.07.2000
		US 6093768 A	25.07.2000
----- EP 0440014 A	----- 07.08.1991	----- CA 2035129 A	----- 31.07.1991
		JP 4211410 A	03.08.1992
		JP 2977917 B	15.11.1999
		US 5247020 A	21.09.1993
		AT 122360 T	15.05.1995
		DE 69109500 T	14.09.1995
		KR 9512726 B	20.10.1995
----- US 6329459 B	----- 11.12.2001	----- JP 10114850 A	----- 06.05.1998
-----	-----	-----	-----

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ MX 2003/000064

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> C08L53/02, 25/06

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP<sup>7</sup> C08L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

OEPMPAT, EPODOC, WPI

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	EP 810263 A (SHELL INT.RESEARCH) 03.12.1997; Todo el documento.	1-44
A	EP 639616 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LTD.) 22.02.1995; Todo el documento.	1-44
A	EP 324398 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LTD.) 19.07.1989; Páginas 2-5.	1-44
A	EP 440014 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LTD.) 07.08.1991; Todo el documento.	1-44
A	US 6329459 B (JUNG W.KANG et al) 11.12.2001; Todo el documento	1-44

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

01 Abril 2004 (01.04.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

30 ABR 2004 30.04.2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

A. Colomer Nieves

Nº de teléfono + 34 91 3495542

# **INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/MX 2003/000064

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 0810263 A	03.12.1997	JP 10053686 A	24.02.1998
		JP 10053686 A	24.02.1998
		DE 69703862 T	13.06.2001
EP 0639616 A	22.02.1995	JP 6256607 A	13.09.1994
		JP 3292320 B	17.06.2002
		WO 9420571 A	15.09.1994
		US 5543462 A	06.08.1996
		DE 69431144 T	19.12.2002
EP 0324398 A	19.07.1989	FI 885632 A	05.06.1989
		FI 98525 B,C	27.03.1997
		EP 0318793 AB	07.06.1989
		AU 2560788 A	15.06.1989
		AU 2840289 A	13.07.1989
		FI 890154 A	14.07.1989
		FI 98526 B	27.03.1997
		FI 98526 C	10.07.1997
		JP 1182344 A	20.07.1989
		JP 2681642 B	26.11.1997
		CN 1034743 A	16.08.1989
		CN 1017439 B	15.07.1992
		CN 1036591 A	25.10.1989
		CN 1033915 B	29.01.1997
		JP 1279944 A	10.11.1989
		JP 2768483 B	25.06.1998
		JP 1292049 A	24.11.1989
		JP 2683035 B	26.11.1997
		AU 609239 B	26.04.1991
		AU 610950 B	30.05.1991
		AT 94577 T	15.10.1993
		DE 68909059 T	17.02.1994
		ES 2059567 T	16.11.1994
		KR 9410825 B	17.11.1994
		KR 9410824 B	17.11.1994
		AT 118231 T	15.02.1995
		US 5395890 A	07.03.1995
		RU 2033416 C	20.04.1995
		DE 3852991 T	01.06.1995
		ES 2070844 T	16.06.1995
		CA 1336624 C	08.08.1995
		CA 1336625 C	08.08.1995
		RU 2088611 C	27.08.1997
		US 5891951 A	06.04.1999
		US 5990217 A	23.11.1999
		US 6008293 A	28.12.1999
		US 6013726 A	11.01.2000
		US 6043307 A	28.03.2000
		US 6046275 A	04.04.2000
		US 6051655 A	18.04.2000

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/MX 2003/000064

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 0440014 A	07.08.1991	US 6087435 A	11.07.2000
		US 6093768 A	25.07.2000
		CA 2035129 A	31.07.1991
		JP 4211410 A	03.08.1992
		JP 2977917 B	15.11.1999
		US 5247020 A	21.09.1993
		AT 122360 T	15.05.1995
		DE 69109500 T	14.09.1995
US 6329459 B	11.12.2001	KR 9512726 B	20.10.1995
		JP 10114850 A	06.05.1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**